





**BULLETIN**  
DE LA  
**COMMISSION INTERNATIONALE**  
POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE  
DE LA MER MÉDITERRANÉE

—  —  
**Manuel Pratique**  
de l'analyse de l'eau de mer.

I. Chloruration par la méthode de Knudsen.

par

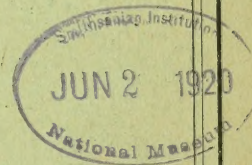
le Dr **Mieczyslaw OXNER**  
Assistant au Musée Océanographique

AVEC UNE PRÉFACE DU

Professeur **Martin KNUDSEN**  
Professeur à l'Université de Copenhague  
Directeur du Laboratoire Hydrographique



MONACO



## AVIS

---

Les auteurs sont priés de se conformer aux indications suivantes :

1<sup>o</sup> Appliquer les règles de la nomenclature adoptées par les Congrès internationaux.

2<sup>o</sup> Supprimer autant que possible les abréviations.

3<sup>o</sup> Donner en notes au bas des pages ou dans un *index* les indications bibliographiques.

4<sup>o</sup> Ecrire en italiques tout nom scientifique latin.

5<sup>o</sup> Dessiner sur papier ou bristol bien blanc au crayon Wolf (H. B.) ou à l'encre de Chine.

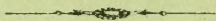
6<sup>o</sup> Ne pas mettre la lettre sur les dessins originaux mais sur les papiers calques les recouvrant.

7<sup>o</sup> Faire les ombres au trait sur papier ordinaire ou au crayon noir sur papier procédé.

8<sup>o</sup> Remplacer autant que possible les planches par des figures dans le texte en donnant les dessins faits d'un tiers ou d'un quart plus grands que la dimension définitive qu'on désire.

\*  
\* \*

Les auteurs reçoivent 50 exemplaires de leur mémoire. Ils peuvent, en outre, en faire tirer un nombre quelconque — faire la demande sur le manuscrit.



*Adresser tout ce qui concerne le Bulletin, à l'adresse suivante :*

**Musée océanographique (Bulletin), Monaco.**

## Manuel Pratique de l'analyse de l'eau de mer.

### I. Chloruration par la méthode de Knudsen.

par

le Dr **Mieczyslaw OXNER**  
Assistant au Musée Océanographique

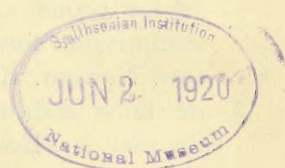
AVEC UNE PRÉFACE DU

Professeur **Martin KNUDSEN**  
Professeur à l'Université de Copenhague  
Directeur du Laboratoire Hydrographique

---

### PRÉFACE

---



C'est au professeur Otto Pettersson que revient le mérite d'avoir introduit le titrage du chlore en hydrographie, c'est-à-dire l'établissement par titrage direct de toutes les déterminations de salinité obtenues par les recherches hydrographiques systématiques. Tandis que le titrage peut être effectué, dans quelques cas isolés, avec précision et en très peu de temps, la détermination du degré de concentration (titre) d'une dissolution exige un certain travail qui doit être exécuté très minutieusement et dont seuls les chimistes habiles et

d'une parfaite compétence sont capables. Il s'est montré en effet, après l'introduction de la méthode de titrage du chlore dans d'autres pays, que les résultats numériques établis pour un même échantillon d'eau varient entre eux d'une manière peu désirable.

Une série d'analyses faites en vue de l'étude de la teneur en sel de l'eau de surface dans l'Océan Atlantique septentrional, sur la route suivie pour la navigation entre l'Écosse et l'Islande, ont particulièrement attiré mon attention sur ce que, pour donner une importance réelle aux déterminations de la salinité établies par différentes personnes à des époques différentes, dans ces parages, il fallait, pour la comparaison, une garantie plus grande que celle que l'on a eue jusqu'à présent. C'est à cette fin que j'ai soumis, à la première Conférence Internationale pour l'exploration de la mer qui, sur la proposition du professeur Otto Pettersson, eut lieu à Stockholm en 1899, l'établissement d'une Institution internationale dont le but principal serait la production d'une « *eau normale* » à utiliser pour les titrages de toutes sortes, de l'eau de mer. Selon le projet que j'avais déposé en imprimé (Conférence Internationale pour l'exploration de la mer, Stockholm 1899, Supplément 4, p. XLII), l'institution, dont il s'agit, devait également se charger d'autres recherches et vérifications importantes pour les études hydrographiques.

Ce projet a contribué sans doute à la nomination d'une commission composée de MM. John Murray, Knudsen, Pettersson, Nansen, Krümmel, H. N. Dickson et Makaroff, chargée de faire établir expérimentalement des constantes de l'eau de mer à l'Ecole polytechnique de Copenhague. D'après la teneur de la résolution adoptée, les recherches devaient avoir pour but la détermination expérimentale des relations existant entre la quantité d'halogène et la densité; elle exprime également la nécessité impérieuse d'une revision expérimentale des tables de réduction du poids spécifique de l'eau de mer de Makaroff, Krümmel et d'autres, et de l'établissement définitif des relations existant entre la densité et la salinité.

Grâce au concours de différents savants, physiciens et chimistes, les déterminations des constantes dont il s'agit furent établies dans l'espace de deux ans, et, c'est ainsi que je me suis trouvé dans la possibilité de déposer à la deuxième

Conférence pour l'exploration de la mer, tenue à Christiania en 1901, les Tables Hydrographiques établies sur la base des recherches qui avaient été faites. Des règles à suivre pour l'exécution des titrages furent rédigées simultanément avec les déterminations des constantes et de telle manière que les tables hydrographiques puissent être utilisables pour l'évaluation des résultats numériques de l'analyse ; quelques-uns des échantillons d'eau dont les constantes avaient été déterminées furent renfermés dans des tubes en verre scellés à la lampe pour être employés plus tard. Ces tubes, 200 environ, marquent le début de l'eau normale, dont il est fait usage à présent.

La distribution successive de ces tubes entre les différents pays qui participaient aux recherches fut faite et à la création à Christiania, en 1903, du Laboratoire Central dont la direction fut confié au professeur Nansen, quelques-uns de ces tubes furent envoyés à cette institution où ils ont servi de base à la production d'eau normale qui s'y faisait jusqu'à ce que, à la fermeture du Laboratoire central en 1908, je fus invité de nouveau à me charger de la production et de la distribution « d'eau normale ».

Par l'emploi de l'eau normale il devient possible de comparer parfaitement les titrages effectués par différentes personnes à des temps différents, et, l'exécution pratique du titrage lui-même est simplifiée au point qu'il n'est pas nécessaire d'être chimiste pour pouvoir effectuer les analyses et faire les calculs avec une grande exactitude. Cependant des « indications détaillées » sont d'une nécessité absolue pour les personnes dépourvues de toute notion en matière de chimie expérimentale et j'ai eu à regretter souvent le manque d'un manuel de ce genre chaque fois qu'il m'a été demandé comment il convient d'effectuer les titrages. En conséquence, je suis particulièrement heureux que M. le Dr Oxner ait bien voulu prendre sur lui les difficultés qui se rattachent à la préparation d'un guide de ce genre.

Professeur MARTIN KNUDSEN.

Directeur du Laboratoire Hydrographique de Copenhague.

## INTRODUCTION

---

Le but du présent Manuel <sup>1</sup> n'est pas de discuter la valeur de cette excellente méthode qui est reconnue dans tous les pays. Elle a fini par supplanter dans tous les laboratoires l'usage de l'aréomètre, lequel peu maniable, entre des mains non expérimentées, était à cause de cela, loin d'assurer à l'analyse l'exactitude nécessaire et la précision exigée.

J'aime à croire que ce Manuel, écrit dans le seul but pratique de donner un exposé clair, détaillé, de toutes les manipulations concernant la chloruration, d'après la méthode de Knudsen, contribuera à ce qu'on s'occupe plus activement de l'analyse de l'eau de mer dans les nombreuses stations maritimes, en France, en Italie, en Espagne, etc..

Ce Manuel est rédigé de façon à permettre à chacun, d'apprendre et d'exécuter la chloruration le plus facilement et aussi le plus exactement possible. A ceux qui voudraient se documenter sur les propriétés chimiques et physiques de l'eau de mer, je ne saurais assez recommander la lecture du chapitre III Tome I du « Handbuch der Ozeanographie » de Krümmel (pag. 215-498). Ce chapitre contient la bibliographie, l'exposé des résultats et la critique de toutes les recherches concernant la chimie et la physique de l'eau de mer. D'une façon plus succincte ce sujet est traité par Richard (1907) dans son « Océanographie », chapitres IV-VI, pages 87-137.

Le présent Manuel donne la description très détaillée de toutes les manipulations concernant la chloruration ; il serait cependant prématuré de croire que sa seule lecture suffirait à apprendre à chacun l'exécution rapide et exacte de l'analyse. Il y a de nombreux tours de main, des petits détails pratiques etc. qu'il faut voir de ses propres yeux pour les apprendre et les apprécier à leur juste valeur. La rapidité et l'exactitude s'acquièrent par la pratique et la démonstration.

Les laboratoires du Musée Océanographique sont installés à cet effet, et nombreux sont les jeunes océanographes des différents pays qui y ont appris à faire les analyses d'eau de mer et les opérations océanographiques.

<sup>1</sup> Le manuscrit du Manuel a été terminé en mai 1914 ; son impression n'a pu être effectuée plus tôt, à cause de la guerre.

## TABLE DES CHAPITRES

- I. *Description des instruments.*
- II. *Préparation des liqueurs.*
- III. *Préparation des instruments.*
- IV. *Différentes manipulations préparatoires.*
- V. *L'analyse (la chloruration).*
- VI. *Calcul des résultats numériques.*
- VII. *Utilisation des résultats.*
- VIII. *Récapitulation brève de la suite des manipulations.*
- IX. *Index bibliographique.*

### CHAPITRE I

#### *Description des instruments*

§ 1. **Bouteilles à eau.** — On récolte les échantillons d'eau de mer à l'aide d'instruments spéciaux qu'on appelle « bouteilles à eau » (Wasserschöpfer, Waterbottle). Depuis la première bouteille à eau construite en 1611 par Hooke, nous pouvons enregistrer jusqu'à nos jours plus de 50 instruments des systèmes les plus variés. On trouvera les descriptions de ces instruments ainsi que leurs images dans les ouvrages d'Océanographie d'Attlmayer (1883), de Thoulet (1890), de Richard (1907), et de Krümmel (1907). Depuis bon nombre d'années on se sert surtout de bouteilles à eau à renversement qui permettent un emploi simultané de thermomètres à renversement.

Dans les pays scandinaves on emploie les bouteilles du modèle du Laboratoire central de Kristiania, ainsi que celle de Pettersson-Nansen, en Allemagne la bouteille de Krümmel, munie d'une monture pour thermomètres ; en France, en Espagne, en Italie et en Autriche on a adopté la bouteille Richard qui a fait ses preuves depuis de longues années, à bord du yacht du Prince de Monaco et à bord de l'*EIDER*, vapeur au service du Musée Océanographique.

Dans les ouvrages cités plus haut on trouvera la description du fonctionnement des instruments en question ; ce qui nous intéresse ici, c'est la manière de puiser, à une profondeur voulue, un échantillon d'eau et de le remonter à bord du bateau,

exactement tel qu'il a été puisé *in situ*, c'est-à-dire, sans qu'il se mélange à l'eau des couches intermédiaires pendant la montée.

Pour atteindre ce but il faut :

1° s'assurer que le mécanisme de déclanchement fonctionne sans accroc ; on le fera fonctionner à bord avant de descendre la bouteille.

2° examiner si les soupapes ou les robinets ferment bien hermétiquement.

3° voir si le corps de la bouteille est bien propre à l'intérieur.

Toutes ces recommandations sont très importantes.

Les bouteilles à eau peuvent être employées à partir d'une certaine profondeur, 3-4 mètres par exemple. L'eau de surface est puisée habituellement, à l'avant du bateau, à l'aide d'un seau bien propre, qu'on descend au bout d'une corde ; moyen bien primitif et grossier, car de cette façon on ne récolte jamais exactement l'eau de surface mais plutôt le mélange de quelques couches de 0 à 50 cm. de profondeur.

Nous donnerons plus tard séparément la description d'un instrument qui permet de puiser l'eau exactement à la surface et jusqu'à 1 1/2 m. de profondeur, de centimètre en centimètre.

§ 2. **Bouteilles à échantillons.** — Ces bouteilles servent à recevoir et conserver, jusqu'au moment de l'analyse, l'échantillon d'eau récolté. Ce sont des bouteilles en verre vert, avec fermeture de canette. Le bouchon en porcelaine est muni d'une rondelle en caoutchouc. La monture du bouchon est en fil de cuivre nickelé. On peut se procurer ces bouteilles munies de leur rondelle en caoutchouc, contenant 200 cmc., au « Laboratoire Hydrographique à Copenhague, 2 Jens Ko-fædsgade 2 ».

Les rondelles en caoutchouc de bonne qualité se trouvent en vente partout. A titre d'indication je donne ici l'adresse de « India Rubber Gutta Percha Telegraph Works et C<sup>ie</sup> (Limited) à Persan.

Recommandations essentielles :

1° les bouteilles à échantillons doivent être bien lavées à l'eau ordinaire et égouttées plusieurs heures d'avance ;

2° avant de verser dans la bouteille l'échantillon d'eau récolté, on s'assurera encore une fois que la bouteille est propre.

3° verser d'abord à l'aide d'un *entonnoir*, dans la bouteille,

une petite quantité d'eau de l'échantillon, et bien *rincer la bouteille avec cette eau* ; après quoi on peut remplir la bouteille ;

4° ne jamais remplir la bouteille jusqu'au bouchon, surtout en été. Les bouteilles ainsi remplies pourraient éclater sous l'influence de la chaleur et causer la perte de tout l'échantillon récolté ;

5° s'assurer chaque fois avant d'envoyer les bouteilles à bord, si les rondelles en caoutchouc sont intactes, et si la fermeture n'est pas lâche ;

6° après avoir rempli la bouteille et l'avoir fermée, s'assurer encore une fois que la fermeture métallique ne bouge pas.

Très utile est la boîte à cases dans laquelle on met pour le transport et aussi à bord, les bouteilles contenant les échantillons. Cette boîte peut être achetée en même temps que les bouteilles au Laboratoire Hydrographique à Copenhague.

Il est nécessaire de recueillir toujours environ 200 centimètres d'eau, pour les raisons suivantes :

1° une évaporation accidentelle et de courte durée entachera d'une erreur plus petite, le résultat de l'analyse exécutée sur un volume de 200 centimètres que sur celui de 100 centimètres.

2° un échantillon plus volumineux permet de faire plusieurs analyses de contrôle.

§ 3. **Pipette automatique de Knudsen.** (Fig. 1). — Cette pipette a pour but de pouvoir prendre, pour l'analyse, toujours exactement le même volume d'eau de l'échantillon. Cette pipette est extrêmement pratique, son fonctionnement est très simple : on plonge la pointe effilée de la pipette dans le goulot de la bouteille ; on tourne le robinet (fig. 1 c) dans le sens inverse des aiguilles d'une montre de façon à établir la

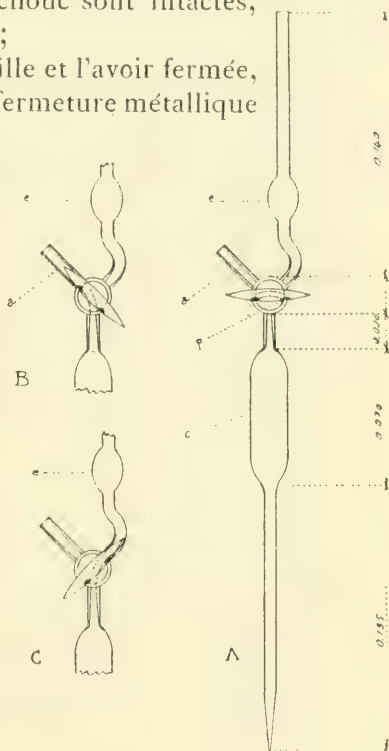


FIG. 1.

communication entre le corps de la pipette et son bout supérieur pourvu d'une boule, puis on aspire avec la bouche dans la pipette l'eau de l'échantillon ; lorsque cette dernière est montée jusqu'à la boule (*e*, fig. 1 C) on tourne le robinet dans le sens des aiguilles d'une montre de façon que la voie du robinet vienne se placer dans la position horizontale (fig. 1 A).

Par cette dernière manipulation on repère automatiquement d'une façon rigoureuse le point zéro. L'eau contenue entre la pointe effilée et le robinet (y compris la petite gouttelette qui se trouve dans la voie du robinet) mesure 15<sup>cmc</sup>. Pour faire écouler l'eau de la pipette dans le verre à analyse on tourne le robinet (en partant de la position horizontale) dans le sens des aiguilles d'une montre en établissant ainsi la communication entre le corps de la pipette et le petit bout de tube (*a* fig. 1 B) qui donne accès à l'air extérieur et permet le libre écoulement.

Précautions à prendre :

A. En aspirant l'eau on évitera de laisser couler sa salive dans la pipette.

B. On tiendra la pipette pour la remplir et pour la vider, de la main droite, par la clef du robinet, et de la main gauche par son tube à boule (*e*). En touchant avec les doigts le corps de la pipette on augmente, grâce à la chaleur de la main, très notablement, son volume.

Les meilleures pipettes sont fournies par le Laboratoire hydrographique de Copenhague ; elles sont, sur demande expresse, munies d'un certificat d'épreuve ; ceci est très utile, car si on casse une pipette au cours de l'analyse d'une série verticale et si on prend une autre pipette, en connaissant exactement leur volume, on peut toujours rendre les résultats comparables.

§ 4. **Pince pour pipettes.** — J'ai fait construire pour les pipettes la pince représentée dans la fig. 2. Cette pince, très élastique, évite que la pipette se casse, lorsqu'on l'accroche rapidement, en exécutant vite l'une après l'autre, les analyses ; le deuxième avantage de la pince est qu'on peut enlever la pipette facilement sans secousse, et rapidement, sans qu'on soit forcé de dévisser ou desserrer un écrou, comme c'est le cas avec les pinces ordinaires. En outre son prix est très réduit. Cette pince est fabriquée par le mécanicien du Musée Océanographique.

§ 5. **Verres à réaction.** (Fig. 3). — Au laboratoire du

Musée Océanographique j'emploie des verres à réaction en verre fort épais et non en verre de Bohême. Dans ces verres on laisse couler, de la pipette, le volume déterminé d'eau de l'échantillon et ensuite on procède au titrage en ajoutant, d'une

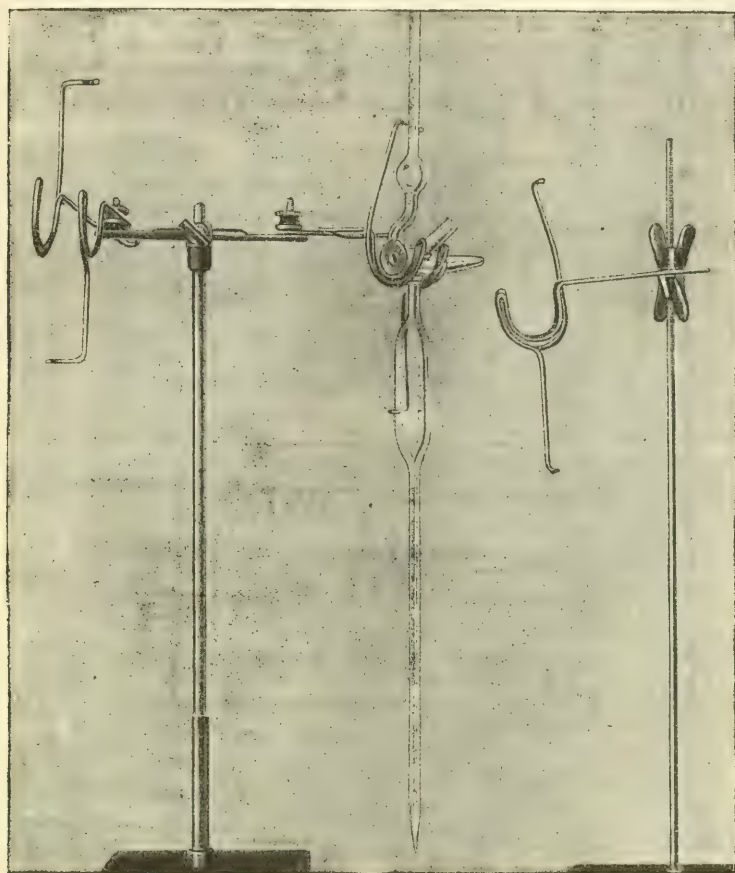


FIG. 2.

certaine façon (voir chap. V. § 2, C, p. 28) la solution de nitrate d'argent de la burette. Il est indispensable d'agiter, à l'aide d'une baguette, ce mélange très fortement et sans éclabousser. Le verre fort permet d'exécuter cette opération aisément: en appuyant la baguette *constamment* contre la paroi du verre, près de son fond, et en la tournant ainsi rapidement, on obtient

une agitation très énergique tout en évitant l'éclaboussement. Un verre de Bohême casserait instantanément.

Lorsqu'on prend un verre à réaction qui n'a pas encore servi on le prépare de la façon suivante : à l'aide de la baguette de verre on rode (dépoli) tout le pourtour jusqu'à 3<sup>mm</sup> au-dessus du fond. Le verre ainsi dépoli permet de tourner, pendant l'analyse, la baguette *très régulièrement* sans qu'elle fasse des soubresauts qui provoqueraient des éclabousses.

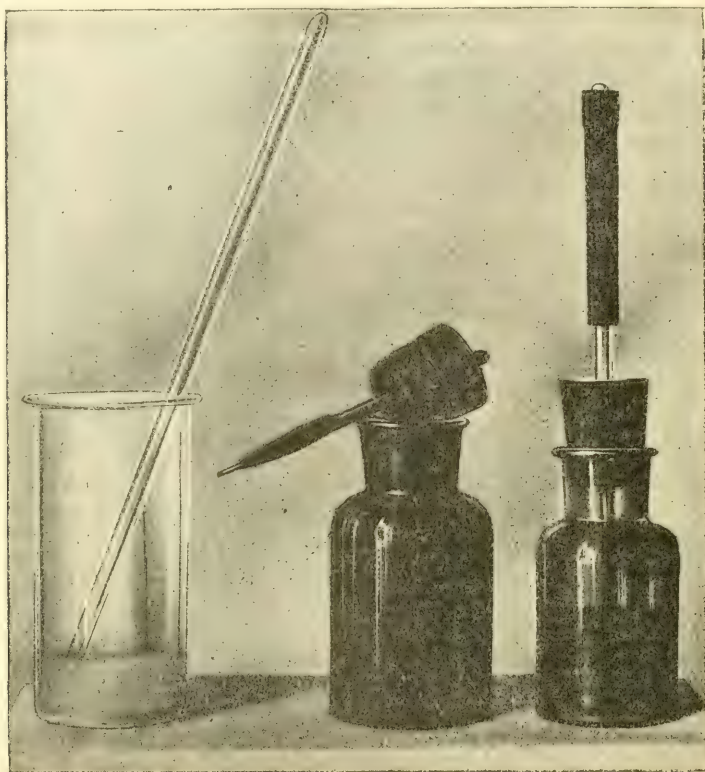


FIG. 3.

§ 6. **Baguette en verre.** (Fig. 3) ; elle sert pour agiter le mélange dans le verre à réaction. La baguette doit être bien arrondie au bout et rodée pour les mêmes raisons que les verres à réaction. Elle ne doit être ni trop fine, ni trop courte. Ma baguette a 6<sup>mm</sup> 5 de diamètre et 25 cm. de long. Une baguette trop fine casse facilement. Une baguette trop longue fatigue la main.

§ 7. **Burette automatique de Knudsen.** (Fig. 4.) Cet instrument sert pour faire couler dans l'eau de l'échantillon, contenue dans le verre à réaction, un volume bien déterminé de nitrate d'argent dont on connaît le titre exact. On remplit la burette avec du nitrate d'argent par le robinet (*r*, fig. 4.) qui

se trouve au bas et en arrière.

Lorsque le nitrate d'argent a rempli la boule (*b*, fig. 4) et a dépassé le robinet supérieur *a* on tourne le robinet *r* de manière que le liquide ne

puisse plus rentrer ; après quoi on tourne le robinet supérieur *a* (fig. 4) et on obtient ainsi comme dans la pipette automatique, le point zéro et la communication avec l'air atmosphérique (fig. 4, B.).

Maintenant il n'y a qu'à tourner le robinet *e*, pour faire couler dans le verre à réaction la quantité nécessaire de nitrate d'argent.

De 0 à 16 la burette ne porte pas de divisions, les divisions commencent à 16 et vont jusqu'à 22,5 ou 23,5. Une telle burette peut être employée pour les analyses d'eau de tous les océans et de toutes les mers, à l'exception des mers à très faible sa-

linité (p. e. de la mer Baltique) et des embouchures de grands fleuves, qui nécessitent la burette cylindrique ordinaire ou la burette à flotteur de Pettersson.

La burette de Knudsen, que j'emploie au Musée est fabri-

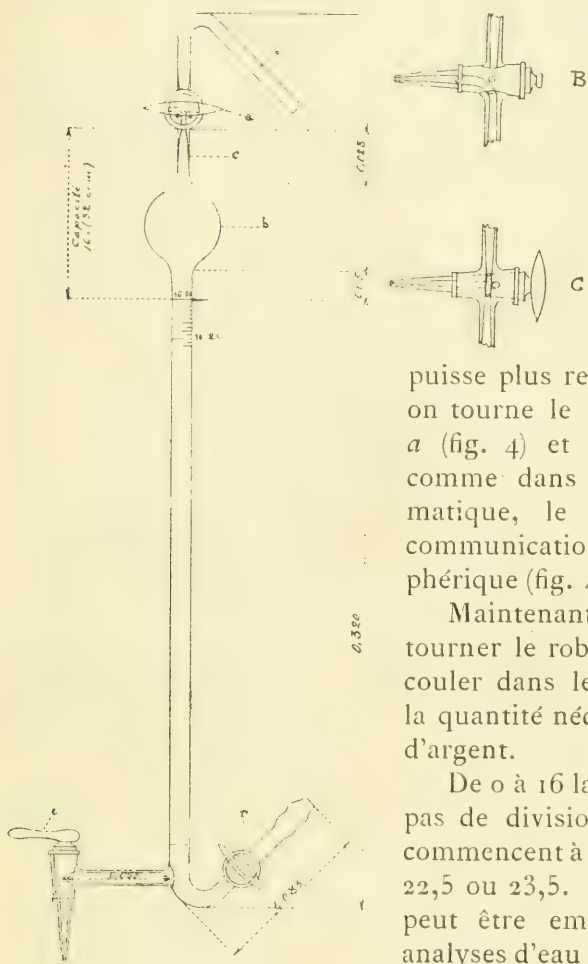


Fig. 4.

quée très soigneusement et elle est munie (sur demande expresse) d'un certificat d'épreuve. On se procure les burettes au Laboratoire Hydrographique de Copenhague. Le calibrage de la burette n'étant jamais fait d'une façon absolument rigoureuse, le certificat donne le volume exact (à  $0,005^{\text{cmc}}$  près) de la burette aux différentes hauteurs de sa graduation. Mes deux meilleures burettes mesurent :

| Corrections  |                  | Corrections  |                  |
|--------------|------------------|--------------|------------------|
| de 0 à 17,20 | — 34,381 + 0,019 | de 0 à 17,20 | — 34,392 + 0,008 |
| de 0 à 18,40 | — 36,777 + 0,023 | de 0 à 18,40 | — 36,783 + 0,017 |
| de 0 à 10,60 | — 39,186 + 0,014 | de 0 à 19,60 | — 39,177 + 0,023 |
| de 0 à 20,80 | — 41,600 ± 0,000 | de 0 à 20,80 | — 41,570 + 0,030 |
| de 0 à 22,00 | — 43,996 + 0,004 | de 0 à 22,00 | — 44,000 ± 0,000 |

Les chiffres de la colonne « corrections » doivent être divisés par deux et ajoutés (avec le signe + ou —) au chiffre lu du titrage.

La burette est divisée en  $2/100$  cmc. L'unité de la division est un double centimètre cube, c'est-à-dire entre 19 et 20 par exemple, la burette contient, non  $1^{\text{cmc}}$ , mais en réalité  $2^{\text{cmc}}$  de solution ; de cette façon les traits des divisions ne sont pas trop rapprochés et permettent une lecture sûre et rapide. Puisque le centimètre cube est double, il est évident que la concentration du nitrate d'argent doit être deux fois plus faible. Il est nécessaire de s'exercer à la lecture sur un schéma que l'on trace sur une feuille de papier (fig. 5).

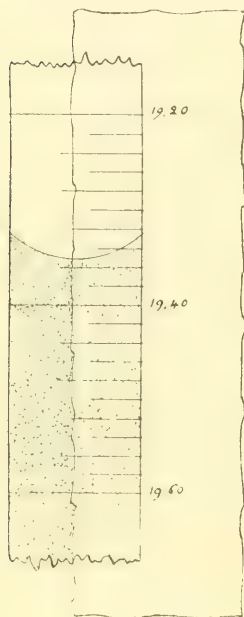


Fig. 5

Une lecture rapide, faite toujours dans le même laps de temps est de toute importance.

La fig. 5 montre de quelle façon les divisions sont faites. Par exemple de 19 à 19,20 c'est-à-dire pour  $0,20^{\text{cmc}}$  (doubles ; voir plus haut) il y a 10 traits et la distance entre chaque trait de division, (ayant la valeur de  $0,02^{\text{cmc}}$ ) est égale à  $1/2^{\text{mm}}$ .

Dans ces conditions, permettant de lire directement  $0,02^{\text{cmc}}$ , on évalue très facilement et avec une grande sûreté à l'œil  $0,01^{\text{cmc}}$ .

§ 8. **Compte-gouttes et flacon à chromate de potasse.** (Fig. 3). On conserve la solution de chromate de potasse jaune, qui sert d'indicateur, dans un petit flacon à large goulot contenant 500<sup>cmc</sup> environ. Le bouchon en liège ou en caoutchouc est percé d'un trou par lequel passe une pipette ordinaire. Cette pipette est effilée de façon à ce que 6 gouttes mesurent 0,3<sup>cmc</sup>.

§ 9. **Bouteilles à nitrate d'argent.** Ces bouteilles sont en verre jaune très foncé et contiennent environ 5 litres. Si on analyse beaucoup on prendra deux bouteilles. L'une, bouchée à l'émeri, sert à préparer la solution qu'on tient à l'abri de la lumière, en réserve; l'autre contient le nitrate d'argent (préparé la veille dans la première bouteille) avec lequel on remplit la burette; cette deuxième bouteille est fermée par un bouchon en caoutchouc. Le bouchon est percé de deux trous, par l'un on fait passer un petit tube à boule, rempli de coton, et servant à filtrer l'air, qui pénètre dans la bouteille, au fur et à mesure que le liquide s'écoule dans la burette; par l'autre trou passe un tube coudé, qui doit aller jusqu'à 2 ou 3<sup>mm</sup> du fond de la bouteille; cette branche est en outre recourbée au bout (fig. 6). La branche plus longue va rejoindre la burette fixée à un support.

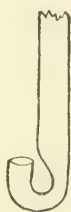


Fig. 6

A l'aide d'une poire en caoutchouc on insuffle l'air dans la bouteille à travers le petit tube à boule; on amorce ainsi le siphon et, la bouteille étant placée (fig. 7) plus haut que le robinet supérieur ( $\alpha$ , fig. 4) de la burette, le nitrate d'argent peut couler dans cette dernière. La fig. 7 montre tout l'appareillage en place.

Il est à recommander d'employer pour la solution de nitrate d'argent une bouteille dont la largeur est plus grande que sa hauteur.

§ 10. **Flacon à mastic.** (Fig. 3). Pour graisser et rendre étanches les boisseaux des robinets on emploie un mastic de composition spéciale.

Ce mastic a pour but également d'amortir le frottement du robinet dans son boisseau et d'empêcher ainsi l'usure du rodage très délicat et fin du boisseau. On conserve le mastic dans un petit flacon à large goulot fermé par un bouchon en liège. Par un trou dans le bouchon passe une courte baguette effilée en bois tendre (tilleul par exemple). A l'aide de cette baguette on

prélève du flacon une petite quantité de mastic, qu'on porte sur le robinet ; la baguette étant en bois ne peut pas abimer le rodage du boisseau.

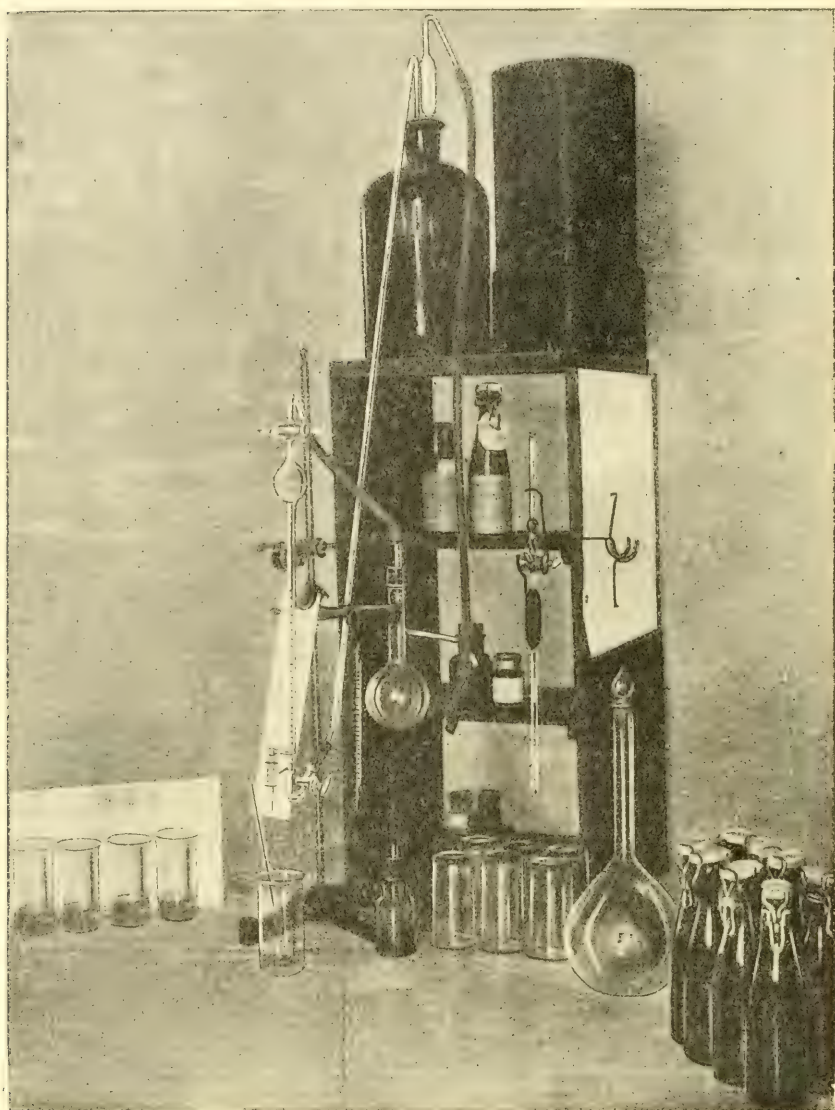


Fig. 7

§ 11. **Feuilles et carnets d'inscription.** Ces feuilles formulaires servent à inscrire de suite après chaque titrage le

résultat numérique brut de l'analyse. Je donne à la page 27 un modèle de mes feuilles. Cependant le modèle peut varier suivant le genre de recherches hydrographiques qu'on entreprend. Ces feuilles doivent être composées d'une façon pratique permettant d'inscrire le résultat numérique très rapidement et à la place qui lui est réservée d'avance.

§ 12. **L'eau normale (Standard Water.)**

Le prof. Martin Knudsen a bien voulu parler plus amplement, dans sa préface de l'eau normale. C'est en effet lui, qui a introduit dans l'hydrographie l'emploi d'une « eau étalon » ou « eau normale » (Standard Water). Cette eau normale est une eau de mer, que le « laboratoire hydrographique » de Copenhague analyse avec la plus grande exactitude possible quant à sa teneur en chlore. L'eau normale est vendue par le Laboratoire Hydrographique à Copenhague dans des tubes spéciaux scellés à la lampe (fig. 8). Les tubes vides sont repris avec leurs boîtes d'emballage. L'étiquette collée sur chaque tube porte parmi d'autres inscriptions l'indication de la teneur en chlore de l'eau normale. Sur la fig. 8 on voit que le  $\text{Cl } 0/00 = 19,386$ . Connaissant très exactement la teneur en Cl de l'échantillon de l'eau normale, nous pouvons déterminer le titre exact de la solution de nitrate d'argent; avec le nitrate d'argent dont on connaît ainsi le titre exact, on analyse ensuite les échantillons de l'eau de mer, et par un calcul fort

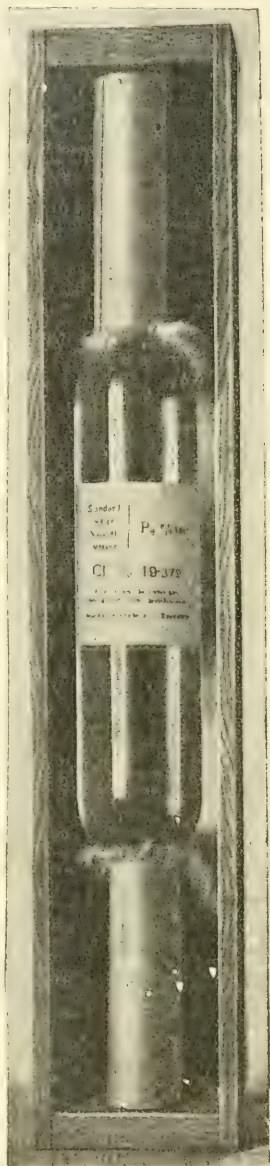


Fig. 8

simple (voir page 33) on obtient finalement la teneur en chlore de chaque échantillon d'eau de mer. Le titre de la

solution de nitrate d'argent peut changer : les couches superficielles deviennent moins concentrées tandis que les couches du fond de la bouteille le deviennent davantage. Dans l'eau normale on a donc toujours un étalon qui à chaque moment permet de se rendre compte de l'état de la solution du nitrate d'argent. Lorsqu'on exécute une grande série d'analyses dans une journée, il est nécessaire, après 8 à 10 analyses, d'avoir recours à un nouvel examen de la solution du nitrate d'argent par l'eau normale, qui, pratiquement, ne change pour ainsi dire pas.

## CHAPITRE II

### *Préparation des liqueurs*

§ 1. **L'eau distillée.** Il est très important d'avoir de l'eau distillée chimiquement pure (exempte de chlore). Généralement l'eau distillée dans les alambics n'est pas suffisamment pure ; il

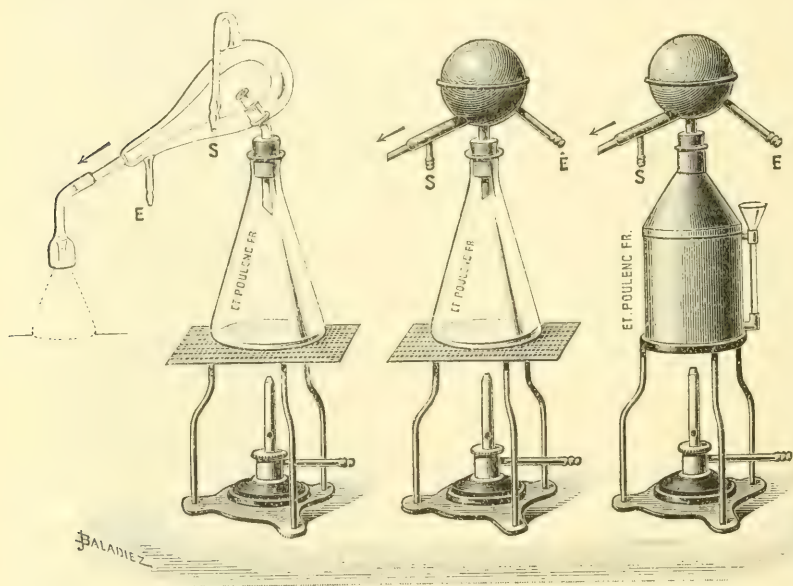


Fig. 9

faut la redistiller une seconde fois. Je recommande vivement un appareil très simple et peu coûteux (fig. 9), construit par Poulenc Frères, 122 Boulevard St-Germain, à Paris, en verre excessivement peu soluble. La figure 9 à gauche montre

de quelle façon on installe le modèle que j'emploie. Le matras de 5 litres est également en verre. On trace (à l'aide de l'encre à écrire sur le verre) sur ce matras 2 cercles de façon à diviser le ballon en 3 zones : zone supérieure, contenant environ 600<sup>cmc</sup>, zone du milieu environ 4 litres et zone inférieure environ 400<sup>cmc</sup>. La partie supérieure est rejetée après distillation ; seule la zone du milieu est utilisée et on interrompt la distillation lorsqu'on arrive au niveau de la zone inférieure. Avant de chauffer on ajoute à l'eau du ballon quelques petits cristaux de permanganate de potasse. On fera bien d'employer toujours de l'eau fraîchement redistillée.

§ 2. **Chromate de potasse.** On dissout dans 100<sup>cmc</sup> d'eau distillée 8 grammes de chromate de potasse neutre chimiquement pur. Cette solution se conserve très longtemps dans un flacon bouché à l'émeri.

§ 3. **Eau normale** (Fig. 8). Pour se servir de l'eau normale (Knudsen 1903) il faut la transvaser de son tube dans une bouteille en verre vert qui sert à la conservation des échantillons de l'eau de mer. On lave cette bouteille très soigneusement avec le même liquide qui sert pour le lavage des burettes : acide sulfurique avec du bichromate de potasse (voir plus bas) ; ensuite on rince plusieurs fois à l'eau ordinaire, on laisse bien égoutter, pendant toute une nuit, en renversant la bouteille ; on aura soin de mettre le goulot sur une feuille de papier filtre, ou de suspendre la bouteille, le goulot en bas ; finalement on rince deux fois avec un peu d'eau normale. Pour transvaser l'eau normale de son tube dans la bouteille ainsi lavée on fait d'abord à la pointe de chaque bout effilé du tube une incision semi-circulaire à l'aide d'un couteau pour couper le verre, et puis on essuie très soigneusement les deux bouts. A travers un torchon propre, on casse à l'aide de deux doigts un des bouts, et, on met par ce bout, le tube ouvert, dans le goulot de la bouteille. En cassant maintenant l'autre bout on fait couler le contenu du tube dans la bouteille. On ferme hermétiquement la bouteille et on la munit d'une étiquette sur laquelle on inscrit la teneur en chlore de cette eau normale.

§ 4. **Mastic.** Le mastic qui sert à graisser les robinets a la composition suivante : 7 parties de caoutchouc ordinaire qu'on fait fondre à petit feu dans une capsule en porcelaine en le mélangeant avec 3 parties de vaseline pure et 1 partie de

paraffine. On peut employer aussi un autre mastic qui se compose de : 2 parties de lanoline et 1 partie de cire blanche qu'on fond à petit feu dans une capsule.

### § 5. Liqueur pour laver les burettes et les pipettes.

Cette liqueur se compose d'une solution saturée de bichromate de potasse cristallisé dans l'acide sulfurique concentré. Pour laver les instruments on chauffe la liqueur *légèrement*. Cette liqueur sert à laver les burettes, les pipettes, les flacons à chromate de potasse, à eau distillée, à eau normale et à nitrate d'argent.

§ 6. **Solution de nitrate d'argent.** Thoulet (1901) prépare une solution contenant 47,936 gr. de nitrate d'argent par litre d'eau distillée à 15°, de manière que 1<sup>cmc</sup> de cette solution sature exactement 0,01 gr. de chlore. Cette solution ne convient pas pour les analyses suivant la méthode Knudsen.

Sabrou (1904) emploie une solution contenant 250 gr. de nitrate d'argent que l'on dissout dans 6370<sup>cm</sup> d'eau distillée. Cette solution est à peu près 1/4 normale ; elle est légèrement trop forte (39,246 gr. par litre d'eau distillée). D'après Helland-Hansen (1912) la concentration de la solution de nitrate d'argent est préparée en prenant en considération les facteurs suivants :

1° la teneur en chlore de l'eau normale variant entre des limites définies qui permettent l'usage des Tables de Knudsen ;  
2° le volume de la pipette ; 3° l'unité de division de la burette. Il prépare sa solution en dissolvant dans un litre d'eau distillée 4,92  $n/m$  grammes de nitrate d'argent ; si  $n$  (volume de la pipette) = 15<sup>cmc</sup> et  $m$  (unité de division de la burette) = 2<sup>cmc</sup> ; alors pour un litre d'eau distillée il faut :  $4,92 \cdot \frac{15}{2} = 36$  gr. 9 de nitrate d'argent. Le nitrate d'argent chimiquement pur cristallisé doit être absolument exempt d'acide.

Le Professeur Knudsen m'écrit : « Si la pipette est exactement de 15<sup>cmc</sup>, il faut dissoudre 37,11 gr. de nitrate d'argent dans 1 litre d'eau distillée, pour avoir la concentration convenable. Si toutefois la pipette n'a pas le volume exact de 15<sup>cmc</sup>, alors il faut dissoudre cette portion (37,11 gr.) de nitrate d'argent dans 1 +  $a$ ) litres d'eau distillée suivant la correction ci-dessous :

|                             |           |         |            |         |
|-----------------------------|-----------|---------|------------|---------|
| quand la pipette contient : | 14,80 cmc | $a$     | est égal à | + 0,014 |
|                             | 14,90     | — $a$ — | à          | + 0,007 |
|                             | 15,10     | — $a$ — | à          | — 0,007 |
|                             | 15,20     | — $a$ — | à          | — 0,014 |

Le Laboratoire Hydrographique international à Copenhague (2 Jens Koføedsgade) vend des doses de nitrate d'argent, exactement pesées, contenant :  $2 \times 37,11$  gr. ou  $4 \times 37,11$  gr. de nitrate d'argent cristallisé, qu'on doit dissoudre respectivement dans 2 ou dans 4 litres d'eau distillée, si la pipette a exactement le volume de 15 <sup>cme</sup>. On joint à l'envoi une étiquette indiquant les corrections (a) pour le cas d'une pipette dont le volume est légèrement plus petit ou plus grand que 15 <sup>cme</sup>.

### CHAPITRE III

#### *Préparation des Instruments*

§ 1. **Nettoyage des verres à réaction.** Les verres à réaction doivent être bien lavés avant et aussi de suite après l'analyse. Après avoir fini les analyses on verse le liquide ainsi que le précipité, contenu dans le verre à réaction, dans un grand bocal rond, (utilisation du précipité, voir plus bas § 8, pg. 25) ; on rince ensuite bien à fond les verres à l'eau ordinaire, et après s'être assuré qu'aucun grumeau de précipité n'adhère au fond on laisse égoutter, on essuie avec un torchon propre, et en les renversant on pose les verres sur une feuille de papier buvard propre. Afin qu'aucune poussière ne pénètre dans les verres, on les laisse dans cette position jusqu'au moment où on en aura besoin, pour une nouvelle série d'analyses.

§ 2. **Nettoyage de la baguette.** Après chaque analyse on lave vite la baguette à l'eau ordinaire, sous le robinet, et on l'essuie avec un torchon propre.

§ 3. **Nettoyage de la pipette et de la burette.** Cette manipulation est d'une très grande importance. On ne sera jamais trop méticuleux dans l'exécution de cette manipulation. Le résultat de l'analyse peut être fortement faussé, si la burette ou la pipette ne sont pas absolument propres. La plus petite trace de graisse dans ces instruments provoque, ce qu'on appelle, « les chapelets ». Une petite tache de graisse sur les parois intérieures de ces instruments donne naissance à des surfaces, auxquelles une goutte de nitrate d'argent (dans la burette) ou de l'eau de mer (dans la pipette) adhère si fortement qu'on ne peut pas la faire descendre. La grandeur d'une telle goutte dépend de la grandeur de la tache de graisse. Les chapelets

peuvent être nombreux ; ils sont très irréguliers dans leur forme et leur grandeur. On ne peut que difficilement évaluer la quantité de la liqueur qu'on perd ainsi et alors il devient impossible de faire la lecture d'une façon exacte. J'ai trouvé que dans la burette un petit chapelet, pas plus grand qu'une goutte ordinaire, donne une erreur de 0,03 <sup>cmc</sup> à 0,05 <sup>cmc</sup> pour 0/00.

Le même chapelet dans la pipette peut donner une erreur allant jusqu'à 0,08 <sup>cmc</sup> pour 0/00.

Ces considérations démontrent d'une façon bien claire combien il est important de nettoyer la burette et la pipette avec le plus grand soin. Ce nettoyage n'est pas bien difficile. Après avoir terminé les analyses, on enlève la burette de son support ; on laisse couler le reste du nitrate d'argent qu'elle contient, dans le bocal où l'on recueille le précipité, et on enlève les 3 robinets. Le mastic est enlevé des robinets à l'aide d'un morceau de coton hydrophile, trempé dans de la benzine pure. Il faut répéter ce nettoyage des robinets 2 à 3 fois, en prenant chaque fois un nouveau morceau de coton, jusqu'à ce que le robinet soit parfaitement dégraissé. Ensuite, on roulera entre deux doigts, en forme de cordon un petit morceau de coton ; après l'avoir trempé dans la benzine on l'introduira dans les voies du robinet afin d'enlever les traces du mastic qui aurait pu y pénétrer.

Les robinets nettoyés, on prend la burette, et on la rince sous le robinet de l'évier, à l'eau ordinaire, pour enlever le nitrate d'argent ; après quoi on nettoie avec du coton trempé dans de la benzine pure, les boisseaux des robinets aussi soigneusement que ces derniers. Ensuite on fixe la burette verticalement, dans un support. On verse dans une capsule plate en porcelaine la liqueur d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, (voir ch. II, § 5 p. 18) que l'on chauffe un peu à petite flamme.

On y trempe ensuite les robinets nettoyés, et, sans les égoutter on les introduit dans leurs boisseaux respectifs.

Après avoir fixé au bout supérieur de la burette un tube en caoutchouc, on abaisse la burette dans son support de façon que le robinet d'écoulement (*e*, fig. 4) plonge dans la capsule basse et large en porcelaine, qui contient la liqueur chauffée (acide sulfurique et bichromate de potasse). On

ferme alors le robinet d'accès (*r*, fig. 4) et on ouvre le robinet d'écoulement, ainsi que celui du point zéro, (*a*, fig. 4), après quoi on fait monter la liqueur de la cuvette dans la burette, en aspirant fortement par le tube en caoutchouc.

Si, ensuite, on tourne convenablement les robinets d'accès (*r*) et d'affleurement (*a*), on fait également passer la liqueur dans les parties du tube de la burette, qui se trouvent au-delà de

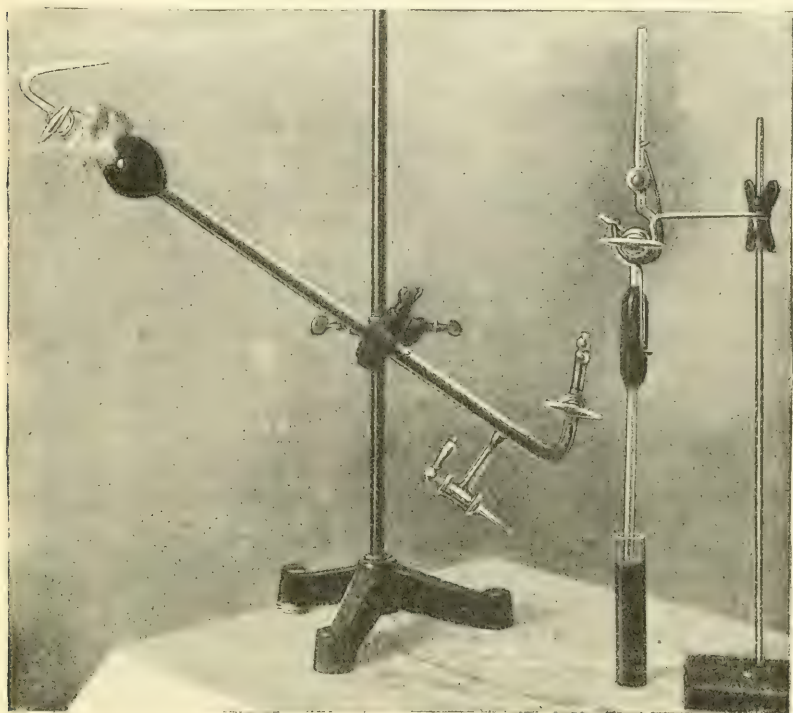


Fig. 10

ces deux robinets ; de la même façon on fait passer la liqueur dans le conduit du robinet d'affleurement. Après avoir ainsi rempli la burette on la tourne dans son support de façon qu'elle prenne une position inclinée (fig. 10). Dans cette position, la liqueur contenue dans la portion du tube, au-delà du robinet d'affleurement, ne peut pas s'écouler. Il ne faut pas oublier d'entourer le col de la burette (*c*, fig. 4) d'un gros morceau de coton hydrophile. Cette précaution est nécessaire pour le

cas ou quelque goutte d'acide viendrait à s'échapper de la partie supérieure de la burette et irait couler extérieurement le long des traits de la graduation ; l'acide enlèverait la couleur rouge de ces traits et des chiffres.

On laisse, dans cette position, la burette, remplie d'acide, pendant une nuit. Ce délai suffit largement pour dégraisser et nettoyer la burette. Une heure avant de commencer les analyses, on vide l'acide de la burette ; on enlève les 3 robinets qu'on rince, dans une capsule en porcelaine pendant quelques minutes à l'eau ordinaire, sous le robinet d'évier ; on les pose ensuite sur une feuille de papier buvard propre. Après s'être bien lavé les mains au savon, on prend la burette et on la lave, d'abord, extérieurement, à l'eau ordinaire. En la maintenant, ensuite, dans une position horizontale, et en fermant seulement d'un côté avec un doigt l'ouverture du boisseau du robinet d'affleurement, on rince l'intérieur de la burette par un fort courant d'eau ordinaire. On tourne la burette horizontalement pour bien rincer la boule (*b*, fig. 4). Après cinq minutes environ d'un tel rinçage, on peut être sûr que toute trace d'acide a disparu de la burette. On essuie alors celle-ci, extérieurement, avec un torchon propre, on l'égoutte et on la fixe dans son support. Dans les 3 boisseaux des robinets on introduit un petit morceau de papier buvard roulé en forme de tube : ceci empêche la poussière de pénétrer à l'intérieur de la burette. Au bout d'un quart d'heure, au plus, les quelques gouttes d'eau de rinçage, qui étaient contenues dans la burette, se sont écoulées le long des parois et se sont ramassées dans le coude inférieur de celle-ci, près du robinet d'accès (*r*) ; on incline alors la burette, de façon que l'eau puisse être aspirée par le buvard qu'on a mis dans le boisseau de ce robinet. Si ce buvard est trop mouillé et ne suffit plus, on le remplace par un nouveau buvard sec. Voici la burette, dégraissée, nettoyée, rincée et prête pour l'analyse.

On procède pour la pipette exactement de la même façon que pour la burette : 1° au dégraissage, à la benzine, du robinet ; 2° au nettoyage à l'acide ; 3° au rinçage, à l'eau ordinaire, de toute la pipette avec son robinet et son boisseau. Si, après avoir nettoyé, rincé et bien égoutté la burette ou la pipette, on ne doit pas s'en servir pendant plusieurs jours, on met ces instruments dans une armoire à l'abri de la poussière en

mettant des morceaux de buvard à la place des robinets enlevés ; on enferme ces derniers dans un petit carton, entre deux feuilles de buvard. Si, après un très long repos, on voulait se servir de ces instruments pour l'analyse, il faudrait les nettoyer à nouveau complètement, comme je l'ai dit plus haut.

§ 4. **Mise en place de la burette et de la pipette.** La burette, nettoyée et égouttée, est fixée dans son support à l'aide d'une pince double (fig. 7) qui la maintient d'une façon rigoureusement verticale. Le bout inférieur est réuni au siphon de la bouteille contenant la solution de nitrate d'argent, à l'aide d'un tube très court en caoutchouc ; il est nécessaire que le tube-siphon soit assez long pour toucher directement la burette. Le bout supérieur de la burette est muni d'un tube de caoutchouc qui conduit à un petit ballon qu'on peut fixer sur le même support (fig. 7). Le nitrate d'argent qui dépasse le robinet d'ailleurs, après chaque remplissage de la burette, s'écoule dans le petit ballon. Ce nitrate d'argent ne peut plus servir à l'analyse ; on le verse dans le bocal où on recueille le précipité provenant des analyses.

§ 5. **Graissage des robinets de la burette et de la pipette.** C'est une manipulation assez délicate : si on graisse trop, des traces de mastic pénètrent dans les voies des robinets et des boisseaux de la burette ou de la pipette, et y provoquent des chapelets ; si on ne graisse pas assez, le rodage fin des robinets s'use vite. On tient la juste mesure en procédant ainsi : à l'aide de la tige en bois (voir ch. I, § 10, p. 13), on prélève dans le flacon une quantité de mastic, dont on dépose, sur l'extrémité du robinet, une quantité pas plus grande que la moitié d'une tête d'allumette. En tournant ensuite le robinet entre deux doigts d'une main, on appuie avec un doigt de l'autre main, sur le mastic de façon que celui-ci se répande tout autour du robinet en une couche qui va en s'amincissant du bout du robinet jusqu'à 2 <sup>mm</sup> de distance de la voie qui traverse le corps du robinet, où elle doit cesser complètement. Lorsque le robinet a été enduit de cette façon des deux côtés de sa voie on l'introduit à la place qui lui est destinée dans la burette, et en appuyant un peu, on le tourne dans la burette jusqu'à ce qu'il soit devenu tout à fait transparent à travers son boisseau ; ceci prouve que le mastic a rempli tous les pores du rodage et qu'alors l'étanchéité du robinet est parfaite. Avant de graisser

les robinets il faut s'assurer que dans les voies de ceux-ci ne se trouve pas emprisonnée une goutte d'eau ; si c'est le cas, on enlève cette goutte d'eau en l'aspirant avec un brin de papier buvard.

Le robinet de la pipette ainsi que le robinet *supérieur* (*a*) de la burette (fig. 4) peuvent être avantageusement graissés avec de la glycérine pure.

§ 6. **Lavage définitif de la burette et de la pipette avec les liqueurs de l'analyse.** Après le lavage de la burette et de la pipette à l'eau ordinaire une petite quantité de cette dernière pourrait encore mouiller les parois de ces instruments et entraînerait une certaine dilution du nitrate d'argent, dans la burette, ou de l'eau normale, dans la pipette. Pour remédier à cela on laisse écouler totalement le nitrate d'argent (burette) et l'eau normale (pipette) du premier remplissage.

§ 7. **Remplissage de la burette et de la pipette avec leurs liqueurs respectives.** Pour remplir la burette avec la solution de nitrate d'argent pour l'analyse on ferme le robinet d'écoulement (*e*, fig. 4), on ouvre le robinet d'accès (*r*, fig. 4) et on tourne le robinet d'affleurement (*a*, fig. 4) de manière à établir la communication entre le corps de la burette et son bout supérieur (*s*, fig. 4). Ensuite on appuie sur la poire en caoutchouc de la bouteille, qui contient la solution de nitrate d'argent ; celui-ci coule alors dans la burette et la remplit. On fera bien de s'assurer immédiatement, si à l'intérieur de la burette il ne reste pas de bulle d'air, emprisonnée contre le robinet d'accès (*r*). On chasserait cette bulle d'air en faisant tourner rapidement ce robinet deux ou trois fois. Au moment où la solution de nitrate d'argent, après avoir rempli la boule (*b*, fig. 7), a dépassé le robinet d'affleurement, on ferme le robinet d'accès (*r*). Ensuite on tourne le robinet d'affleurement (*a*) de manière à établir une communication entre le corps de la burette et l'air atmosphérique, grâce au conduit, qui traverse longitudinalement le corps de ce robinet : le point zéro s'établit ainsi automatiquement.

J'ai remarqué que presque tous les élèves qui ont travaillé au laboratoire du Musée, commettaient pendant plusieurs jours l'erreur constante de tourner le robinet d'affleurement à l'envers. A la suite d'une telle erreur le conduit du robinet se remplissait du liquide qui se trouvait dans la partie supérieure de la burette (*s*, fig. 4.) et le point zéro était faussé de cette quantité de

liquide. Il est extrêmement difficile d'enlever complètement même à l'aide du buvard la liqueur de ce conduit. Il en résulte pour le moins une grosse perte de temps. Pour éviter une pareille erreur on habituera la main avant de remplir la burette, à tourner le robinet d'une façon convenable automatiquement.

Tout ce qui a été dit ci-dessus pour la burette s'applique d'une façon générale à la pipette. Avant de remplir la pipette avec de l'eau normale, on l'essuie soigneusement avec une feuille de papier buvard, qui est préférable au torchon ; on chasse également la petite goutte d'eau qui s'est formée à la pointe de la pipette. On plonge ensuite la pointe de la pipette dans la bouteille contenant l'eau normale ; on tourne le robinet de manière à établir une communication entre le corps de la pipette et son bout supérieur (fig. 4 C) par lequel on aspire, avec la bouche, l'eau normale. Au moment où l'eau aspirée a dépassé le robinet d'affleurement, on tourne celui-ci d'un tiers de tour, de gauche à droite de façon à couper toutes les communications (fig. 4 A). On fera ici (comme pour le robinet d'affleurement de la burette), attention à ne pas tourner le robinet dans le sens contraire.

Après avoir rempli la pipette d'eau normale, on essuie soigneusement avec du papier buvard, le bout de la pipette, qui a été mouillé extérieurement par l'eau normale ; une goutte qui resterait à l'extérieur de la pipette pourrait tomber dans le verre à réaction et fausserait le résultat de l'analyse.

On vide la pipette de la première eau normale ; de cette façon on élimine toute trace d'eau ordinaire, avec laquelle on a rincé la pipette.

§ 8. **Utilisation du précipité.** Les grandes maisons de produits chimiques achètent le chlorure d'argent provenant des analyses, on fera donc bien de conserver le précipité (§ 1 Ch. III, p. 19). Ce précipité est lavé à l'eau ordinaire et séché à l'air libre.

## CHAPITRE IV

### *Différentes manipulations préparatoires*

§ 1. **Mettre tout à la même température.** Si on a l'habitude de faire les analyses le matin, il est nécessaire la veille au soir de mettre sur la même table à l'abri des rayons directs du soleil :

- A. — Toutes les bouteilles contenant les échantillons d'eau à analyser.
- B. — L'eau normale.
- C. — Le flacon contenant la solution de chromate de potasse.
- D. — Les verres à réaction bien nettoyés.
- E. — La bouteille remplie de nitrate d'argent pour l'analyse.

Une heure avant l'analyse on prendra la bouteille de nitrate d'argent et en la tournant horizontalement on mélangera la liqueur. La liqueur qui reste plusieurs heures au repos forme des couches de différentes densités. Ensuite on mettra dans leur support la burette et la pipette bien nettoyées.

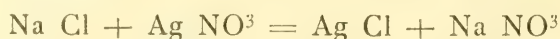
§ 2. **Préparation des feuilles d'inscription.** Je donne (p. 27) un modèle de feuille d'inscription en usage au laboratoire du Musée Océanographique.

Le Laboratoire Hydrographique de Copenhague vend des carnets-registres imprimés, avec texte français, pour noter les résultats des analyses. On inscrira sur cette feuille avant de commencer l'analyse, toutes les données qu'on possède. Ces données (p. ex. la température, la profondeur) sont utiles pour l'orientation de l'analyse et permettent en cas de salinités inattendues, d'exécuter sur le champs un titrage de contrôle.

## CHAPITRE V

### *L'Analyse*

§ 1. **L'explication de la réaction chimique.** Lorsqu'on ajoute à l'eau de mer une solution de nitrate d'argent, le chlorure d'argent est précipité, sous forme de flocons blancs suivant la formule :



Les 6 gouttes de la solution à 8‰ de chromate neutre de potasse, qu'on ajoute à l'échantillon d'eau de mer, et qui lui donnent une très belle couleur jaune, servent d'indicateur, en ce sens que, lorsque *tout le chlore* de l'échantillon d'eau de mer qu'on analyse *est précipité*, une goutte de nitrate d'argent, en excès, donne alors avec le chromate jaune ( $\text{K}^2 \text{Cr O}^4$ ) un précipité rouge de chromate d'argent ( $\text{Ag}^2 \text{Cr O}^4$ ).

|                               |              |                                 |                                                                       |                                                        |
|-------------------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Eau normale<br>titre indiqué  |              | Eau normale<br>titrage direct   | correction                                                            |                                                        |
| 19,386                        |              | 1) 19,...<br>2) 19,...          | $\left\{ \begin{array}{l} 19, \dots \\ 19, \dots \end{array} \right.$ | $N = 19,386$<br>$A = 19, \dots$<br>$\alpha = \pm 0,0.$ |
| N° de la<br>STATION           | DATE<br>1920 | PROFONDEUR<br>ET<br>TEMPÉRATURE | RÉSULTATS numériques<br>du TITRAGE                                    |                                                        |
| O. ....                       | —, —         | 0m                              | 1)                                                                    | ..... t K =                                            |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | =                                                      |
| St. — —                       |              | 25m                             | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| BURETTE                       |              | 50m                             | 1)                                                                    | (                                                      |
| N°                            |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| 2                             |              | 75m                             | 1)                                                                    | (                                                      |
| 1911                          |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| Thermomètre<br>de<br>surface  |              | 100m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
| N°...                         |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 150m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 200m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 250m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| Pipette                       |              | 300m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| N°....                        |              | 400m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 500m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| Thermomètre<br>à renversement |              | 600m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
| N°....                        |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 700m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 800m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| analysé<br>le                 |              | 900m                            | 1)                                                                    | (                                                      |
| —, —                          |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
| 1920                          |              | 1000m                           | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              | 1200m                           | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 1)                                                                    | (                                                      |
|                               |              |                                 | 2)                                                                    | (                                                      |

L'apparition de cette teinte rouge indique que le titrage de l'échantillon est terminé, tout le chlore étant précipité.

§ 2. **L'exécution pratique de l'analyse.** Les instruments étant préparés, comme je l'ai indiqué dans les paragraphes précédents, on peut commencer le titrage des échantillons d'eau.

En effectuant une série d'analyses de l'eau de mer, il faut constamment avoir en vue le principe suivant : *opérer rigoureusement sur toute la série d'échantillons d'eau de mer et sur l'eau normale d'une façon absolument identique ; il faut donc prendre toujours exactement la même quantité d'eau à analyser ; il faut que tout soit à la même température (liqueurs, eaux et instruments) ; chaque titrage doit durer exactement le même laps de temps ; la teinte du virage doit être absolument identique dans toute la série des échantillons et de l'eau normale, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on agit avec la baguette une analyse plus longtemps ou plus fort qu'une autre ; la lecture doit être faite immédiatement après que le virage désiré a été atteint. Un titrage ne devrait pas durer plus de 4 minutes ; en se faisant aider par un garçon de laboratoire, on arrive à le faire en 2 minutes et demie.*

L'ordre des opérations effectuées pour l'analyse d'une série d'échantillons d'eau de mer est le suivant :

A. *Prise de l'eau normale* : on remplit la pipette (voir ch. III, § 7, p. 24) avec l'eau normale ; on essuie la pointe effilée de la pipette avec une feuille de buvard pliée en deux ; on introduit cette pointe dans le verre à réaction et on l'appuie contre la paroi latérale du verre, près de son fond ; on tourne le robinet de façon à établir la communication entre le corps de la pipette et l'air extérieur (fig. 4, B) ; on laisse s'écouler complètement dans le verre l'eau comprise dans le corps de la pipette jusqu'au robinet (fig. 4, A), qu'on ferme, après quoi on suspend la pipette dans sa pince. (voir ch. I, § 4, p. 8). (Précautions à prendre, voir ch. I, § 3. A, B, p. 8).

B. *Addition de chromate de potasse* : pendant que l'eau normale s'écoule de la pipette on saisit avec la main libre, la pipette à chromate de potasse (voir ch. I, § 8, p. 13 et ch. II, § 2, p. 17), et, en l'introduisant dans le verre à réaction, près du fond, on laisse tomber 6 gouttes de la solution qu'elle contient.

C. *Addition du nitrate d'argent (titrage)* : on met le verre à réaction, qui contient les 15 <sup>cmc</sup> de l'échantillon d'eau de mer

(voir ch. V, § 2 A, B, p. 28) sous le robinet d'écoulement de la burette, (fig. 7, A), on tourne ce dernier et on laisse couler le nitrate d'argent le long du verre pour éviter les éclaboussements. L'addition du nitrate d'argent produit (voir chap. V, § 1, p. 26) un précipité de chlorure d'argent, qui se dépose rapidement au fond du verre. Arrivé à la marque 16,00 de la burette, on s'arrête, en fermant le robinet d'écoulement, on appuie le verre sur la table et on agite fortement avec la baguette (voir ch. I, § 5, 6, p. 9, 10) pendant 10 à 15 secondes. Ensuite on continue à ajouter le nitrate d'argent jusqu'à la marque 18,00 et on agite comme ci-dessus, très fortement avec la baguette. Nouvelle addition de nitrate d'argent, jusqu'à la marque 19,20 et à nouveau on agite bien fort avec la baguette. On tourne alors *lentement* le robinet de la burette et on laisse couler le nitrate jusqu'à la marque 19,24 ou 19,28, par exemple. A ce moment on s'aperçoit que le liquide analysé dans le verre à réaction a changé de couleur : de jaune citron il est devenu plus ou moins orangé ou même d'un rouge sale. On agite alors très fortement, mais *sans éclabousser*, avec la baguette ; si après 10 à 20 secondes d'agitation la teinte jaune réapparaît, on ajoute encore 2 à 4 gouttes de nitrate d'argent et on agite, comme il a été dit plus haut ; si au contraire la teinte orangé ne disparaît pas, alors, le premier virage, que j'appelle « *le premier virage brut* », est atteint et on passe à la manipulation suivante.

D. *Addition de la dernière goutte de la pipette et teinte du virage définitif* : on enlève attentivement (ch. I, § 3, B, p. 8) la pipette de son support, et, en l'introduisant dans le verre à réaction qui contient la liqueur analysée, on entoure du creux de sa main le corps de la pipette ; l'air contenu dans la pipette se dilate, sous l'influence de la chaleur de la main et chasse la dernière goutte d'eau, qui, pendant qu'on faisait le titrage s'est rassemblée à la pointe de l'instrument.

Pour faire sortir cette goutte entièrement, il faut appuyer la pointe de la pipette contre la baguette, un peu au-dessus du niveau de l'eau dans le verre à réaction. On remet vite la pipette sur son support, on incline un peu le verre à réaction, et avec l'autre main on tourne 2-3 fois la baguette, de façon qu'elle se lave bien dans l'échantillon titré ; après quoi on agite fortement et, aussitôt, la teinte jaune réapparaît d'une façon bien nette. Il suffit maintenant d'ajouter 2 à 3

gouttes de nitrate d'argent, goutte par goutte ; si alors la teinte jaune a disparu on agite 10 à 15 secondes très fortement sans crainte d'éclabousser, cette fois-ci. On examine rapidement à la lumière réfléchie, et, si on trouve que la teinte est encore un peu jaune, on ajoute une demi-goutte de nitrate d'argent. On obtient cette demi-goutte en tournant très attentivement le robinet (fig. 3, A, r) de la burette et aussitôt qu'on voit apparaître une toute petite gouttelette de nitrate à la pointe du robinet, on le ferme ; une telle gouttelette est si petite qu'elle ne se détache pas du robinet sous l'influence de son propre poids. De cette façon on peut obtenir des gouttelettes ne mesurant qu'un tiers ou une moitié d'une goutte ordinaire. On enlève cette gouttelette en la touchant à peine avec la pointe de la baguette que l'on plonge ensuite dans le verre à réaction et on agite fortement pendant quelques secondes.

En examinant maintenant le contenu du verre à réaction on trouve que :

a) la *teinte* de la liqueur titrée n'est plus jaune, mais d'une nuance légèrement *orangé sale*, sans toutefois être franchement orangé ou même rouge ;

b) le *précipité* forme au fond du verre une couche *tout-à-fait blanche* ;

c) la *liqueur* examinée par transparence n'est *pas opaque*, mais plutôt *claire*.

Ainsi le *virage définitif* est atteint, tout le chlore de l'échantillon analysé est précipité et l'analyse est finie ; *sans perdre de temps on fait alors la lecture*.

E. *La lecture et l'inscription du résultat numérique* : Immédiatement après l'exécution du titrage on fait la lecture (voir chap. I, § 7, p. 11 et fig. 5). On lit directement les 0,02 cm. ; si le milieu du ménisque se trouve entre deux traits on ajoute au chiffre lu 0,01 cmc. apprécié à l'œil. Sur la figure 5 on voit par exemple que le résultat du titrage est de 19,35. Il est très commode de suspendre derrière la burette un carton blanc et rigide (carte-visite par exemple) ou un verre opale ; lorsqu'on fait la lecture on voit le tube de la burette divisé en deux parties (dans le sens de la longueur) : l'une est sombre et l'autre est blanche. Grâce à ce dispositif on distingue très nettement le milieu du ménisque et on fait la lecture très rapidement. La lecture faite à *haute voix*, on inscrit immédiatement le chiffre sur le registre destiné à cet usage.

F. *Manière d'exécuter une série d'analyses* (voir aussi Ch. V. § 2, p. 28). Lorsqu'on doit exécuter une série de titrages d'échantillons d'eau de mer différents on procède ainsi :

a) On met tout : instruments, liqueurs, bouteilles contenant les échantillons d'eau etc. à la même température (voir Ch. IV, § 1, 2, p. 25, 26).

b) On fait un titrage d'eau normale (voir Ch. V. § 2, A à E, p. 28-30).

c) On égoutte ensuite la pipette en tenant la pointe en haut et en tournant ensuite son robinet suivant la fig. 4 C ; une secousse brusque, dans cette position renversée, fait sortir l'eau qui se trouvait dans la boule (e, Fig. 4) ; on ferme alors le robinet, suivant la fig. 4 A, et on renverse la pipette dans sa position normale, c'est-à-dire la pointe en bas ; on essuie la pointe avec une feuille de buvard et on procède au remplissage de la pipette avec l'échantillon à analyser, auquel on fait subir les mêmes manipulations que celles qui ont été décrites dans ce chapitre § 2, A à E, p. 28-30. Toutefois, il ne faut pas oublier que la teneur en chlore de l'eau normale qui est actuellement 19,386, correspond à une salinité d'un peu plus de 35,00 ‰. Si on analyse des échantillons d'eau de la Méditerranée on trouvera des salinités allant jusqu'à plus de 38,50 ‰, ce qui correspond à une teneur en chlore d'un peu plus de 21,30 ‰. Par conséquent, en ajoutant le nitrate d'argent à un tel échantillon d'eau, on ira d'abord jusqu'à la marque 17,00, on agitera avec la baguette, puis on ajoutera le nitrate jusqu'à la marque 18,60 ; on agitera de nouveau, puis on ajoutera le nitrate jusqu'à la marque 19,20.

A partir de ce moment on continuera à ajouter le nitrate par 0,20 ccm. et on agitera chaque fois et ainsi de suite jusqu'au « premier virage brut » (Ch. V. § 2, C, p. 28, 29), puis on fera le virage définitif, comme je l'ai décrit pour l'eau normale dans ce chapitre § 2, A à E, p. 28-30.

d) On fera la lecture et on inscrira le résultat numérique.

e) On essuiera la baguette avec un torchon propre.

f) On fera le titrage de l'échantillon suivant.

g) On rangera les verres à réactions (contenant les échantillons titrés) les uns à côté des autres, sur une table, à portée de la main ; ainsi on pourra, après chaque analyse, voir si la teinte du virage (vue à la lumière réfléchie) est exactement la même.

h) Après une dizaine de titrages on referra une détermination nouvelle de l'eau normale et ainsi de suite.

§ 3. **Importance des manipulations et sources d'erreurs.** Helland-Hansen (1912, page 35) dit avec juste raison : « The work must go on automatically, and the nearer one can approach the ideal of a titration machine the better will the results be ».

Les sources d'erreurs peuvent être bien nombreuses et, prises isolément ou cumulées, peuvent fausser considérablement le résultat final. Je vais énumérer ici les erreurs les plus fréquentes :

A. *Mesure des volumes.* Pour pouvoir prendre, dans toute la série des titrages, toujours le même volume il faut :

a) éviter les chapelets dans la pipette et dans la burette, et par conséquent il faut soigneusement nettoyer ces deux instruments voir Ch. III. §§ 1-5, 7, p. 19-24.

b) éviter absolument les éclaboussements lorsqu'on fait couler dans le verre à réaction les liqueurs de la pipette (voir Ch. V, § 2 A, p. 28) ou de la burette (voir Ch. V, § 2 C) et aussi lorsqu'on agite la baguette (voir Ch. I, §§ 5 et 6, p. 9, 10.)

c) ne pas oublier de mettre tout à la même température (voir Ch. IV, § 1, p. 25).

Les erreurs qui résultent de l'omission de cette précaution, sont très importantes. Aussi en remplissant la pipette d'eau normale ou de celle de l'échantillon, je dois le répéter, il faut la tenir par son tube à boule (fig. 4 A, e) et son robinet et non par son corps (fig. 4 A, c) (voir ch. I, § 3, p. 7).

d) ne pas tarder à faire la lecture tout de suite après avoir obtenu le virage définitif. Un retard de deux minutes peut provoquer une erreur de 0,01 à 0,02 cm. (voir ch. V, § 2, E, p. 30, Ch. I, § 7, p. 11).

B. *Concentration des liqueurs.* Une erreur de ce genre peut être provoquée par l'introduction dans la pipette de liqueurs étrangères comme par exemple : la salive (voir ch. I, § 3, A, p. 8), l'eau ordinaire du lavage, l'eau de l'échantillon précédent (voir ch. III, § 6, p. 24, ch. V, § 2, F, c, p. 31). La concentration du nitrate d'argent change également (voir ch. IV § 1, E, p. 26).

C. *Durée de l'analyse.* Si on exécute une série d'analyses il est nécessaire que chaque titrage soit effectué dans le même laps de temps. La durée variable peut influencer : 1° le volume

du nitrate d'argent qui reste encore dans la burette, et fausser la lecture ; 2° la teinte du virage (ch. V, § 2 C, D. p. 28, 29).

D. *La couleur du précipité et de la liqueur titrée.* Le précipité doit être absolument blanc ce qui n'est pas le cas, lorsque, au lieu d'aller progressivement, on ajoute trop de nitrate d'argent à la fois (ch. V, § 2 C, D, p. 28, 29). La couleur de la liqueur titrée doit être absolument la même (voir ch. V § 2 D, a, b, c, p. 30 ; § 2 F, g, p. 31) ; des écarts même très légers dans la teinte du virage donnent des erreurs de 0,01 à 0,02 cm.

## CHAPITRE VI

### *Calcul de l'analyse*

§ 1. **Tables de Knudsen.** Le calcul de l'analyse est très simple et commode grâce aux « Hydrographical Tables » de Knudsen (1901).

A. *Correction du chiffre du titrage direct.* La concentration de la solution de nitrate d'argent est établie comme il a été dit plus haut (ch. II, § 6, p. 18.)

Pour permettre l'usage des Tables de Knudsen (1901), la concentration de la solution de nitrate d'argent doit être établie approximativement de façon qu'une pipette d'eau normale exige, lors du titrage direct, autant de nitrate d'argent (*A*) (en divisions de la burette), que la teneur indiquée (*N*) de chlore en ‰ de l'eau normale. Si la teneur indiquée en chlore de l'eau normale est (*N*), et si (*A*) est la valeur lue à la burette, lors du titrage direct de cette eau normale, la différence entre les deux chiffres sera :

$$N - A = \alpha$$

Dans la colonne  $\alpha$  (page 23 à 34) des tables de Knudsen on trouvera la valeur de la correction (*k*) qu'on devra ajouter au titrage direct (*a*) de l'eau de mer de l'échantillon, pour avoir la teneur exacte en chlore de cette eau.

#### Exemple :

|                                                                           |                        |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Teneur indiquée de l'eau normale en Chlore ....                           | <i>N</i> = 19,3860/100 |
| Titration directe, de l'eau normale, lue à la burette...                  | <i>A</i> = 19,520      |
|                                                                           | $\alpha = -0,134$      |
| Titration directe de l'eau de mer de l'échantillon, lue à la burette..... | <i>a</i> = 21,10       |
| Correction trouvée dans les tables (pag. 23).....                         | <i>k</i> = 0,19        |
| Teneur en Chlore de l'eau de mer de l'échantillon.                        | <i>Cl</i> = 20,910/100 |

On procède ainsi : ayant obtenu par la soustraction la valeur  $\alpha$  avec son signe + ou —, on cherche cette valeur dans les pages 23 à 34 des Tables de Knudsen.

La valeur de  $\alpha$  de notre exemple étant  $= -0,134$ , on trouve à la page 23 de la rangée supérieure horizontale :  $\alpha = -0,135$  ; maintenant on cherche dans la colonne verticale (au-dessous de  $\alpha = -0,135$ ) les deux chiffres entre lesquels est à placer la valeur (a) du titrage direct de l'eau de l'échantillon, qui, dans notre exemple, est  $= 21,10$ . Cette valeur se trouve (page 23) dans notre colonne entre 21,25 et 20,98 ; en obliquant maintenant de gauche à droite, sur la ligne horizontale, on trouve que la valeur de  $k = -0,19$ , qu'on ajoute (avec son signe + ou —) à la valeur  $a = 21,10$  ; on obtient donc :

$$\begin{array}{r} a = 21,10 \\ k = -0,19 \\ \hline Cl = 20,91/_{\infty} \end{array}$$

teneur en chlore de l'échantillon de l'eau de mer.

Les exemples précédents ont été choisis pour le cas où la liqueur de nitrate d'argent est légèrement trop faible.

L'exemple suivant donne la correction pour la liqueur de nitrate d'argent un peu trop forte.

|                                                     |                        |
|-----------------------------------------------------|------------------------|
| Teneur indiquée de l'eau normale en Chlore...       | $N = 19,386$           |
| Titration direct de l'eau normale, lu à la burette. | $A = 19,240$           |
|                                                     | $\alpha = +0,146$      |
| Titration direct de l'eau de mer de l'échantillon.  | $a = 21,16$            |
| Correction trouvée dans les tables (pag. 34).....   | $k = 0,11$             |
| Teneur en chlore de l'eau de mer de l'échantillon.  | $Cl = 21,27/_{\infty}$ |

Les tables de Knudsen peuvent être utilisées dans la série de corrections des titrages, pour les valeurs de  $\alpha$ , comprises entre  $\alpha = -0,150$  jusqu'à  $\alpha = +0,145$ .

## CHAPITRE VII

### *Utilisation des résultats du titrage du Chlore*

§ 1. **La salinité.** Dans le chapitre précédent nous avons vu de quelle façon on calcule à la suite du titrage direct de l'échantillon de l'eau de mer, d'après la méthode de Knudsen, le chiffre indiquant la teneur en Chlore de cet échantillon.

Ce chiffre, par exemple,  $Cl = 20,91 /_{\infty}$  signifie que dans 1000 grammes d'eau de mer de l'échantillon analysé il y a

20,91 gr. de Chlore, en supposant que les infimes quantités de Brome et d'Iode ont été remplacées par des quantités correspondantes de Chlore (voir aussi : Helland-Hansen 1912, page 34).

En ayant la teneur en Chlore de l'échantillon analysé, on trouve dans les tables de Knudsen, le chiffre de la salinité correspondante (S) ; par exemple :  $\text{Cl} = 21,27 \text{ }^{\circ}/_{\text{oo}}$  ; à la page 21, on trouve qu'au chiffre  $\text{Cl} = 21,27$ , correspondent les chiffres  $S = 38,42$  et  $\sigma_0 = 1,03089$ , ce qui veut dire :  $S = 38,42 \dots \dots$  le poids en grammes de tous les sels contenu dans 1000 gr. de l'échantillon.

$\sigma_0 = 1,03089 \dots$  la densité de l'eau de l'échantillon à  $0^{\circ} \text{ C}$  par rapport à l'eau distillée à  $4^{\circ} \text{ C}$ .

## CHAPITRE VIII

### *Récapitulation des manipulations de l'analyse*

1. Préparer les liqueurs (voir II, §§ 1 à 6, p. 16 à 19).
2. Laver les verres à réactions (voir III, § 1, p. 19).
3. Remplir la burette et la pipette avec l'acide sulfurique et le bichromate (voir III, § 3, p. 19-23).
4. Ranger les bouteilles contenant les échantillons d'eau et les flacons à liqueurs sur la même table pour mettre tout à la même température (voir IV, p. 25).
5. Laver après 12 heures la burette et la pipette à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée et les mettre en place (voir III, §§ 3, 4, p. 19-23).
6. Graisser les robinets (voir III, § 5, p. 23).
7. Rincer la burette avec la solution de nitrate (voir III, § 6, p. 24) et la pipette, égouttée et essuyée extérieurement, avec de l'eau normale (voir III, § 6, p. 24).
8. Remplir la burette avec la solution de nitrate d'argent (III, § 7, p. 24).
9. Prendre avec la pipette égouttée et essuyée extérieurement l'eau normale (III, § 7, p. 24).
10. Verser les 15 cm. d'eau normale dans le verre à réaction ; y ajouter 6 gouttes de chromate de potasse et remettre la pipette dans son support (voir V, § 2, p. 28).
11. Verser progressivement le nitrate d'argent de la burette (voir V, § 2, p. 28).
12. Arrivé à la marque 16, arrêter et agiter fortement sans éclabousser (V, § 2, p. 29).

13. Continuer l'addition progressive du nitrate d'argent et agiter après chaque arrêt sans éclabousser (V, § 2, p. 29).
14. Faire attention au « 1<sup>er</sup> virage brut » (V, § 2, p. 29).
15. Agiter fortement sans éclabousser (V, § 2, p. 29).
16. Ajouter la goutte d'eau qui s'est ramassée à la pointe de la pipette (V, § 2, D, p. 29) en appuyant cette dernière contre la baguette.
17. Incliner le verre et agiter doucement avec la baguette (V, § 2, D, p. 29) la teinte jaune réapparaît.
18. Verser 2-3 gouttes de nitrate d'argent (V, § 2, p. 30).
19. Ajouter fortement sans crainte d'éclabousser (V, § 2, p. 30) et ajouter 1/2 à 2 gouttes de nitrate, si le virage n'est pas atteint (V, § 2, p. 30).
20. Faire immédiatement la lecture à haute voix et inscrire le résultat numérique (V, § 2, E, p. 30).
21. Ranger les verres contenant les analyses (V, § 2, F, p. 31).
22. Laver la baguette.
23. Commencer l'analyse suivante.

---

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

---

1. (1901) THOULET (J.), Échantillons d'eau et de fonds provenant des campagnes de la « *Princesse-Alice* ». (Résult. des Camp. Scient. Fasc. xxii. Monaco 1902).
2. (1890) THOULET (J.), Océanographie statique.
3. (1883) ATTLMAYR (F.), Handbuch der Oceanographie Bd. 1.
4. (1910) KRÜMMEL (O.), Handbuch der Ozeanographie Bd. I., 1907.
5. (1910) RICHARD (J.), L'Océanographie.
6. (1912) HELLAND-HANSEN (B.), The Ocean waters... I general Part. (Internationale Revue der Ges. Hydrobiologie).
7. (1904) SABROU, (Bull. Mus. Océanogr. n° 22. 10 décembre 1904).
8. (1901) KNUDSEN, Hydrographical Tables.
9. (1902) KNUDSEN, Berichte über die Konstantenbestimmung (Mém. Ac. Sc. de Danemark. 6<sup>e</sup> Série t. XII. N° 1).
10. (1903) KNUDSEN, On the Standard-Water used in the Hydrographical Research... (Publ. de Circonst. N° 2).
11. (1904) KNUDSEN, 1<sup>re</sup> Tabelle (Public. de Circonst. N° 11).

## AVIS

---

Le Bulletin est en dépôt au Musée Océanographique.

Les numéros du Bulletin se vendent séparément aux prix suivants et franco :

| N <sup>os</sup> |                                                                                                                                                                                     | FR. |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.              | Commission internationale pour l'Exploration scientifique de la Mer Méditerranée ( <i>Conférence de Madrid</i> , 17-20 nov. 1919)...                                                | 1 » |
| 2.              | Commission internationale pour l'Exploration scientifique de la Mer Méditerranée (Procès-verbaux des Sous-Commissions) ....                                                         | 1 » |
| 3.              | Manuel Pratique de l'analyse de l'eau de mer. I. Chloruration par la méthode de Knudsen, par le D <sup>r</sup> Mieczyslaw OXNER, avec une Préface du Professeur Martin KNUDSEN..... | 3 » |



SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01299 1584